

OPTICAL RECORDING MATERIAL

Patent number: JP63024245

Also published as:

Publication date: 1988-02-01

US4837063 (

Inventor: IRIE MASAHIRO

Applicant: MASAHIRO IRIE

Classification:

- **international:** G03C1/733; C09K9/02; G11B7/24

- **european:**

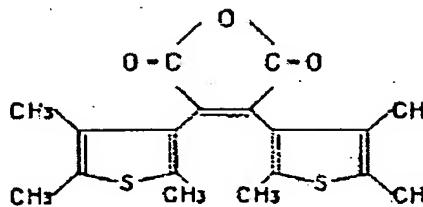
Application number: JP19860167608 19860716

Priority number(s):

Abstract of JP63024245

PURPOSE: To obtain the titled material capable of satisfying requirements such as sensitivity against a semiconductor laser, a non-destructive reading-out, heat stability of a recording, a high response speed and a repeating durability, etc., by incorporating a specific ethylene derivative to a recording layer.

CONSTITUTION: In case of using a photochromic compd. as the titled material, the heat stability of the recording is not sufficient, and the record fed in the titled material by a photochemical reaction is unstable. While, the titled material having a good thermostability has generally a problem of being inferior in repeating durability. The recording layer contains the ethylene derivative which has a heterocyclic ring group capable of changing an optical property of the recording layer at 1- and 2-positions of said ethylene derivative by forming a cyclohexadiene ring by cyclization by irradiation of light, and also forms a ring by binding together with each other at another 1- and 2-positions of the ethylene derivative. The concrete example of the ethylenic derivative is exemplified the compd. shown by the formula.



BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-24245

⑪ Int.Cl.¹
 G 03 C 1/733
 C 09 K 9/02
 G 11 B 7/24

識別記号 厅内整理番号
 8205-2H
 B-6755-4H
 A-8421-5D

⑬ 公開 昭和63年(1988)2月1日
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑤ 発明の名称 光学記録材料

⑥ 特願 昭61-167608
 ⑦ 出願 昭61(1986)7月16日

⑧ 発明者 入江 正浩 大阪府堺市御池台3丁22番6号
 ⑨ 出願人 入江 正浩 大阪府堺市御池台3丁22番6号
 ⑩ 代理人 弁理士 重野 剛

明細書

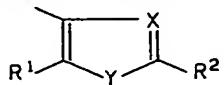
1. 発明の名称

光学記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) 光照射によりその光学的性質を変化させて光学的情報を記録する記録層を有する光学記録材料において、該記録層が、1位及び2位に、光照射によって環化してシクロヘキサジエン環を形成することによりその光学的性質を変化せしめるような複素環基を各々有し、且つ、他の1位及び2位は互いに結合して環を形成しているエチレン誘導体を含有することを特徴とする光学記録材料。

(2) エチレン誘導体の1位、2位に結合している複数環基が、一般式 [I]

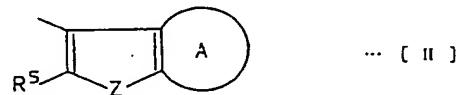


… [I]

(式中、 X は $\text{C}-\text{R}^3$ 、 N を表し、 Y は $\text{N}-\text{R}^4$ 、 S 、 O 、 Se 、 Se 、

Se を表わし、 R^1 、 R^2 はアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基を表わし、 R^4 は水素原子又は置換されていてもよいアルキル基、アリール基、シクロアルキル基を表わす。)

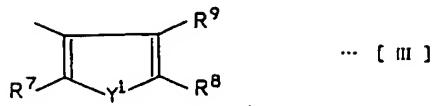
あるいは、下記一般式 [II]



… [II]

(式中、環Aは炭化水素環又は複素環を表わし、 Z は $\text{N}-\text{R}^6$ 、 S 、 O 、 Se 、 Se 、 Se を表わし、 R^6 はアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基を表わす。なお、 Z の $\text{N}-\text{R}^6$ の R^6 は水素原子又は置換されていてもよいアルキル基、アリール基、シクロアルキル基を表わす。) で示されるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の光学記録材料。

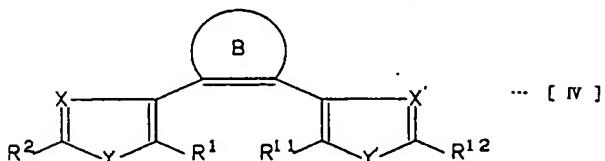
(3) 混素環基が、一般式 [III]



(式中、 Y' は S 、 $\text{N}-\text{R}^{\text{a}}$ を表わし、 R^{7} 、 R^{8} 、 R^{9} 及び Y' の $\text{N}-\text{R}^{\text{a}}$ の R^{a} はアルキル基を表わす。)

で示されるものであることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の光学記録材料。

(4) エチレン誘導体が、一般式 [IV]

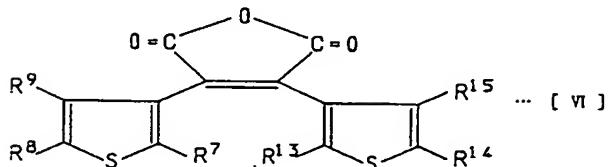


(式中、環 B は炭化水素環又は複素環を表わし、 X 、 X' は $\text{C}-\text{R}^{\text{3}}$ 、 N を表わし、 Y 、 Y' は $\text{N}-\text{R}^{\text{4}}$ 、 S 、 O 、

メチル基を表わし、 Z 、 Z' の $\text{N}-\text{R}^{\text{8}}$ の R^{8} は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アリール基、シクロアルキル基を表わす。なお、A、A' は同一であっても、異なっていてもよい。また、Z、Z' は同一であっても、異なっていてもよい。)

で示されるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項に記載の光学記録材料。

(5) ニチレン誘導体が、一般式 [VI]

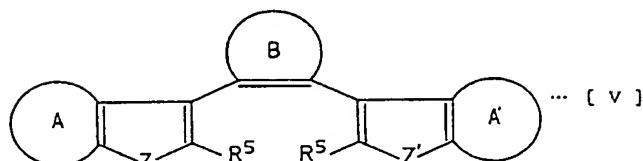


(式中、 R^{7} 、 R^{8} 、 R^{9} 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{15} はアルキル基を表わす。)

で示されるジチエニルマレイン酸無水物誘導体であることを特徴とする特許請求の範囲第4項に記

Se 、 SO_2 、 SO_2 を表わし、 R^{1} 、 R^{2} 、 R^{3} 、 R^{4} 、 R^{10} はアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基を表わし、 R^{4} は水素原子又は置換されていてもよいアルキル基、アリール基、シクロアルキル基を表わす。なお、 X 、 X' は同一であっても、異なっていてもよい。また、 Y 、 Y' は同一であっても、異なっていてもよい。)

又は、一般式 [V]



(式中、環 A、A'、B は炭化水素環又は複素環を表わし、 Z 、 Z' は $\text{N}-\text{R}^{\text{8}}$ 、 S 、 O 、 Se 、 SO_2 、 SO_2 を表わし、 R^{5} はアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロ

載の光学記録材料。

3. 発明の詳細な説明

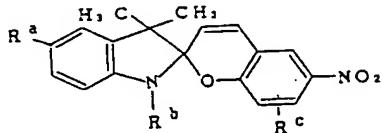
[産業上の利用分野]

本発明は、1位及び2位に光照射によって環化してシクロヘキサジエン環を形成することにより、その光学的性質を変化せしめるような複素環を有し、且つ、他の1位及び2位は互いに結合して環を形成しているエチレン誘導体を使用した光学記録材料に関するものである。詳しくは、本発明は、各種の記録・記憶材料、複写材料、調光材料、印刷感光体、レーザー用感光材料、写真植字用あるいは光学フィルター、マスキング用材料、光量計、ディスプレイ用材料として有用なフォトクロミック性を有する化合物を使用した光記録材料に関するものである。

[従来の技術]

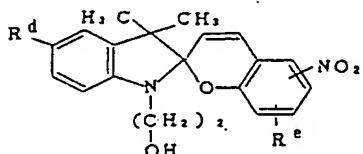
光の照射により発色又は消色する、フォトクロミック性（フォトンモードでの色変化）を有する化合物は種々知られており、これを利用したフォトクロミック材料が従来より提案されている。

例えば、特開昭55-149812には、ニトロセルロース系樹脂に次式の様なスピロビラン化合物を分散させたフォトクロミック材料が提案されている。



(式中、R^aは水素原子又はハロゲン原子を示し、R^bはアルキル基を示し、R^cは水素原子又はアルコキシ基を示す。)

また、特開昭50-28824には、次式の様なスピロビラン化合物をアルコール性水酸基を有する高分子化合物に分散させたフォトクロミック感光材料が提案されている。



③ 記録の熱安定性

④ 早い応答速度

⑤ 繰り返し耐久性

[発明が解決しようとする問題点]

フォトクロミック化合物を光記録材料として用いる場合において、特に重要な問題点は、上記要件のうち③の記録の熱安定性が十分でなく、光化学反応により書き込まれた記録が不安定なことにある。即ち、従来のフォトクロミック化合物の場合、一般にその着色状態は熱的に不安定であり、室温で数時間以内に元の状態に戻るため、記録の熱安定性に劣るという欠点を有している。

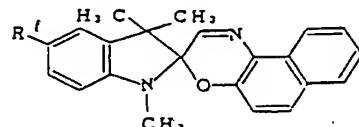
一方、熱安定性の良好なものは、一般に繰り返し耐久性が劣るという問題点があり、従来のフォトクロミック化合物は、いずれも光記録材料として十分満足し得る特性を有するものとはいえないかった。

[問題点を解決するための手段及び作用]

本発明は、上記従来の問題点のない、良好なフォトクロミズムを示す化合物を提供するもので

(式中、R^d及びR^eは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基又はアルコキシ基を示す。)

更に、特公昭45-28892号には、次式の様なスピロナフトオキサジン系化合物を含有するフォトクロミック材料が提案されている。



(式中、R^fは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～8のアルキル基又はアルコキシ基を示す。)

ところで、近年、このようなフォトクロミック化合物を可逆的な光記録材料として用いようとする研究が盛んに行われているが、この場合、次のような条件が満足されていることが要求される。

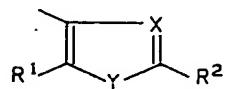
- ① 半導体レーザー感受性
- ② 非破壊読み出し

あって、

光照射によりその光学的性質を変化させて光学的情報を記録する記録層を有する光学記録材料において、該記録層が、1位及び2位に、光照射によって環化してシクロヘキサジエン環を形成することによりその光学的性質を変化せしめるような複素環基を各々有し、且つ、他の1位及び2位は互いに結合して環を形成しているエチレン誘導体を含有することを特徴とする光学記録材料、を要旨とするものである。

以下に本発明につき詳細に説明する。

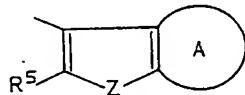
本発明の光学記録材料において、使用されるエチレン誘導体の1位、2位に結合している、光照射によって環化し、シクロヘキサジエン環を形成することにより、その光学的性質を変化せしめる複素環基としては、例えば、下記一般式〔I〕



… [I]

(式中、 $\nearrow X$ は $\nearrow C - R^3$ 、 $\nearrow N$ を表し、 $\nearrow Y$ は $\nearrow N - R^4$ 、 $\nearrow S$ 、 $\nearrow O$ 、 $\nearrow Se$ 、 $\nearrow S \swarrow O$ 、 $\nearrow S = O$ を表わし、 R^1 、 R^2 、 R^3 はアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基を表わし、 R^4 は水素原子又は置換されていてもよいアルキル基、アリール基、シクロアルキル基を表わす。)

あるいは、下記一般式 [II]

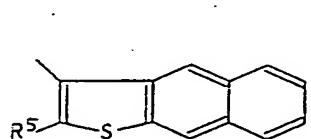
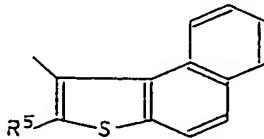
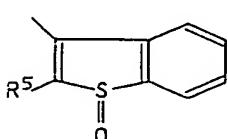
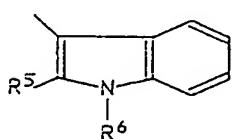
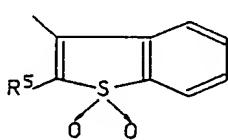
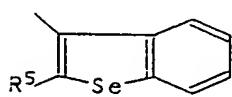
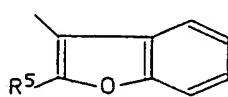
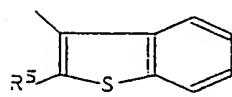
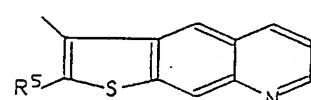
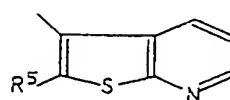
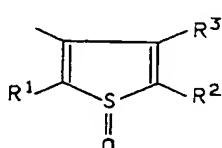
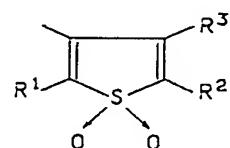
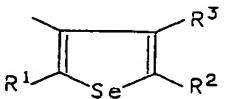
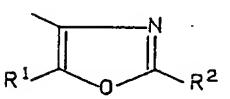
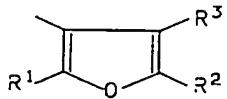
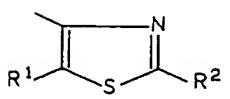
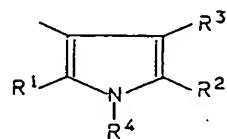
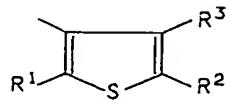


… [II]

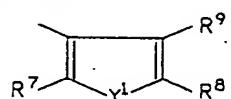
(式中、環Aは炭化水素環又は複素環を表わし、 $\nearrow Z$ は $\nearrow N - R^6$ 、 $\nearrow S$ 、 $\nearrow O$ 、 $\nearrow Se$ 、 $\nearrow S \swarrow O$ 、 $\nearrow S = O$ を表わし、 R^5 はアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基を表わす。なお、 $\nearrow Z$ の $\nearrow N - R^6$ の R^6 は水素原子又は置換されていてもよいアルキル基、アリール

基、シクロアルキル基を表わす。)

で示されるもの等が挙げられる。このような複素環基の具体的な例としては、下記のものが挙げられる。



これらのうち、特に好ましい複素環基としては、下記一般式 [III]



… [III]

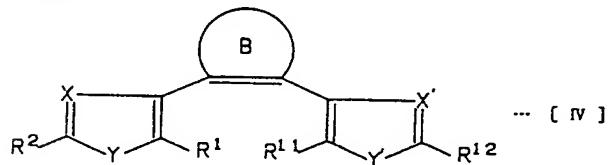
(式中、 $\nearrow Y'$ は $\nearrow S$ 、 $\nearrow N - R^{10}$ を表わし、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び $\nearrow Y'$ の $\nearrow N - R^{10}$ の R^{10} はアルキル基を表わす。)

で示されるものが挙げられる。

なお、前記 [I]、[II]、[III] 式において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} のアルキル基としてはメチル基、二テル基、n-ブロピル基、i-ブコピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘブチル基、n-ヘキシル基、

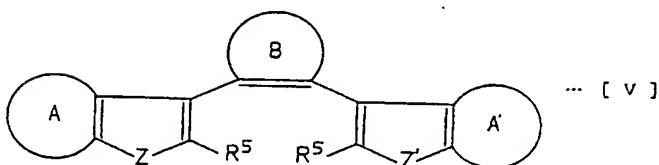
1-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ローステアリル基等のC₁～8、好ましくはC₁～6の直鎖状または分枝状のアルキル基等が挙げられる。R¹、R²、R³、R⁵のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。また、R⁴、R⁶のアルキル基、アリール基又はシクロヘキシル基の置換基としては、例えば、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アルコキシアルコキシアルコキシ基、アリルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、ヒドロキシ基、テトラヒドロフルオロ基等が挙げられる。

このような複素環基を1位及び2位に有し、且つ、他の1位及び2位は互いに結合して環を形成している本発明に係るニチレン誘導体としては、一般式 [IV]



(式中、環Bは炭化水素環又は複素環を表わし、 $\text{>} X$ 、 $\text{>} X'$ は $\text{>} C - R^1$ 、 $\text{>} N$ を表わし、 $\text{>} Y$ 、 $\text{>} Y'$ は $\text{>} N - R^2$ 、 $\text{>} S$ 、 $\text{>} O$ 、 $\text{>} Se$ 、 $\text{>} S \swarrow O$ 、 $\text{>} S = O$ を表わし、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵はアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基を表わし、R⁶は水素原子又は置換されていてもよいアルキル基、アリール基、シクロアルキル基を表わす。なお、X、X'は同一であっても、異なっていても良い。また、Y、Y'は同一であっても、異なっていても良い。)

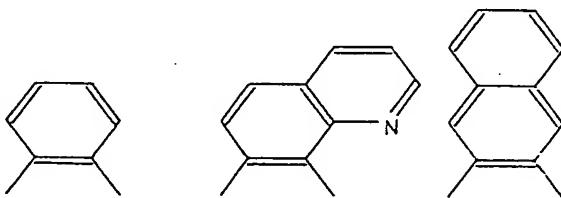
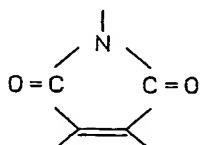
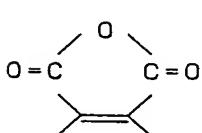
又は、一般式 [V]



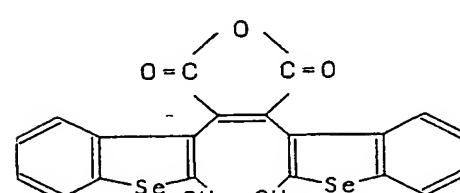
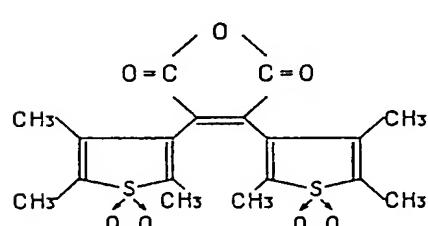
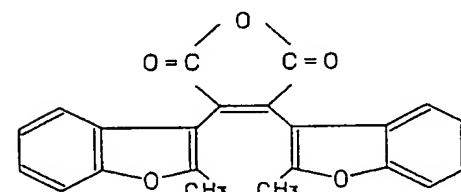
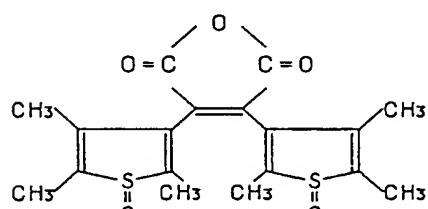
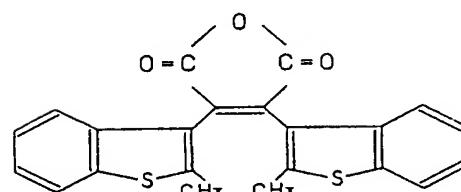
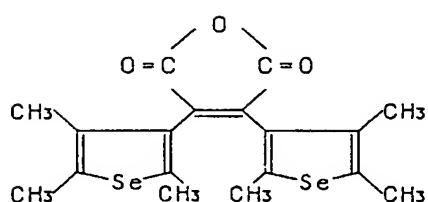
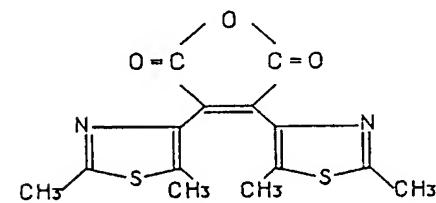
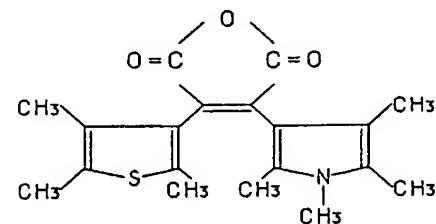
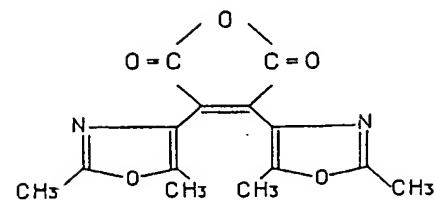
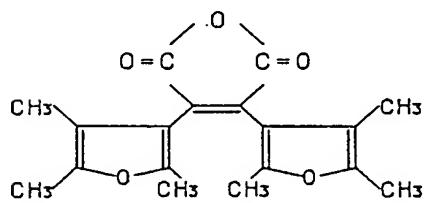
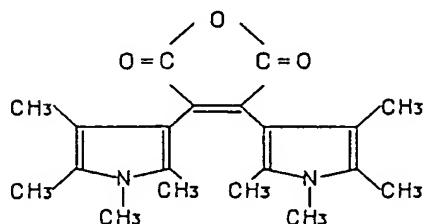
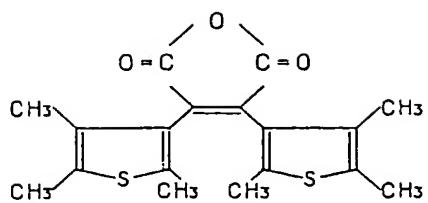
(式中、環A、A'、Bは炭化水素環又は複素環

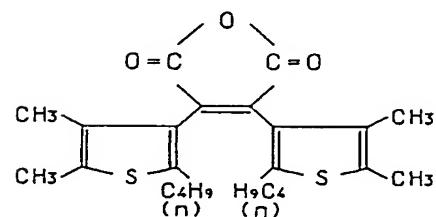
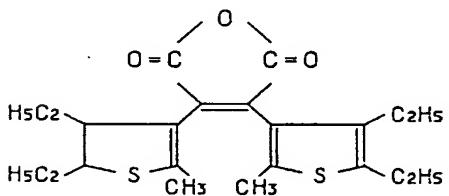
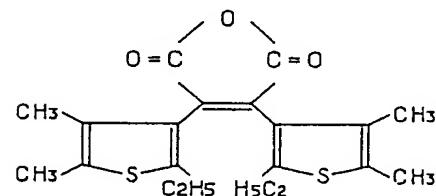
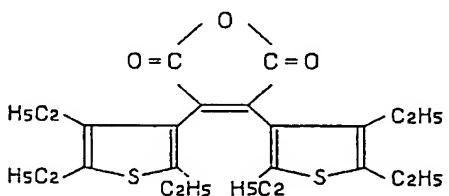
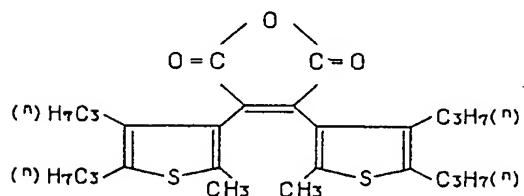
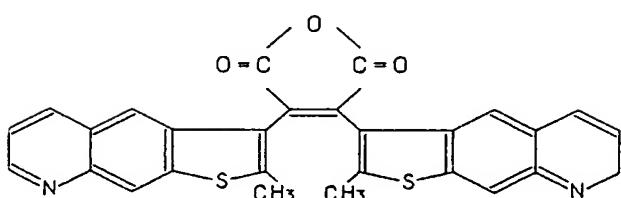
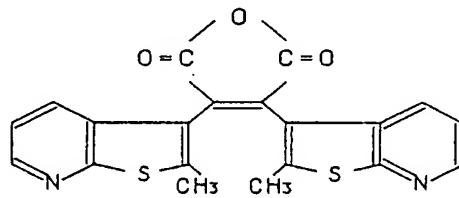
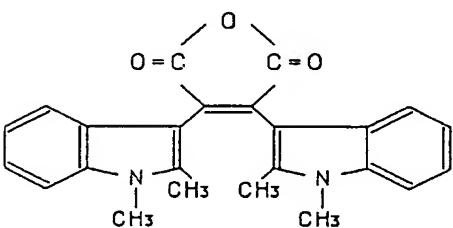
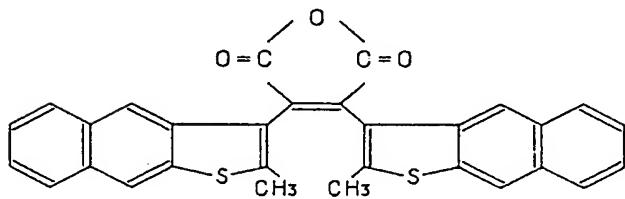
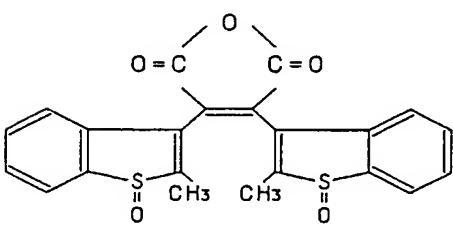
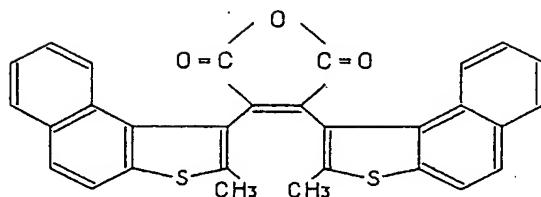
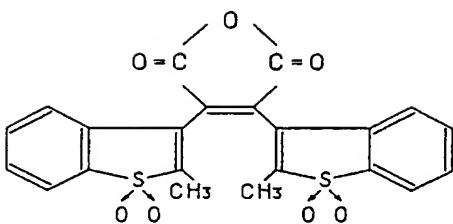
を表わし、 $\text{>} Z$ 、 $\text{>} Z'$ は $\text{>} N - R^6$ 、 $\text{>} S$ 、 $\text{>} O$ 、 $\text{>} Se$ 、 $\text{>} S \swarrow O$ 、 $\text{>} S = O$ を表わし、R⁶はアルキル基、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基を表わし、 $\text{>} Z$ 、 $\text{>} Z'$ の $\text{>} N - R^6$ のR⁶は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、アリール基、シクロアルキル基を表わす。なお、A、A'は同一であっても、異なっていてもよい。また、Z、Z'は同一であっても、異なっていてもよい。)

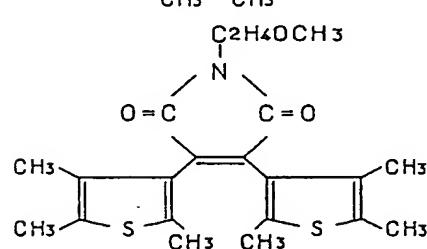
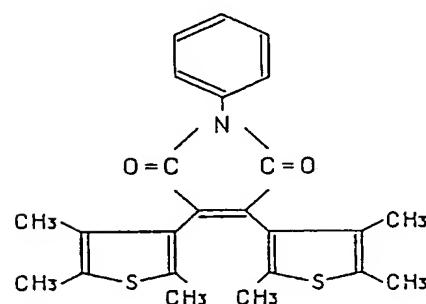
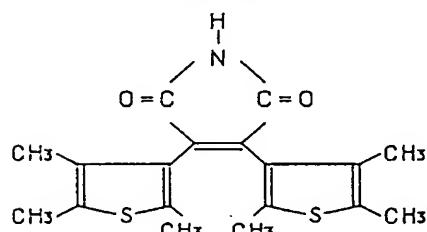
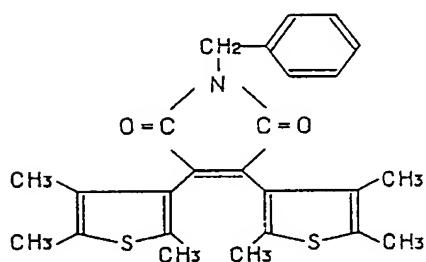
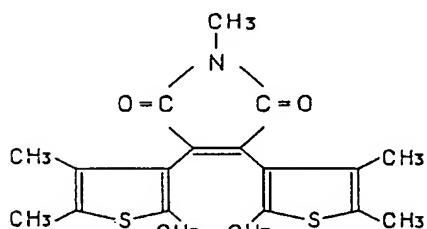
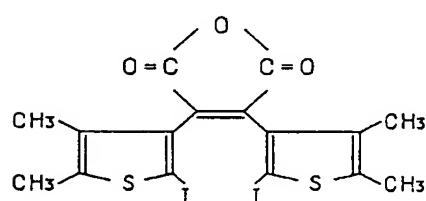
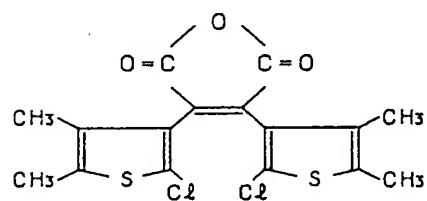
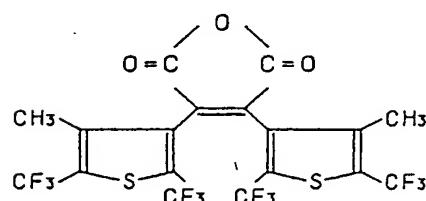
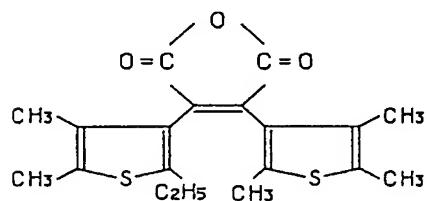
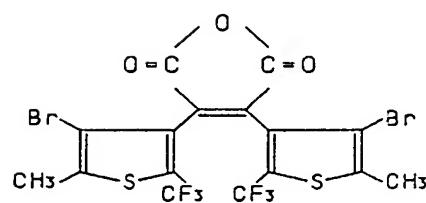
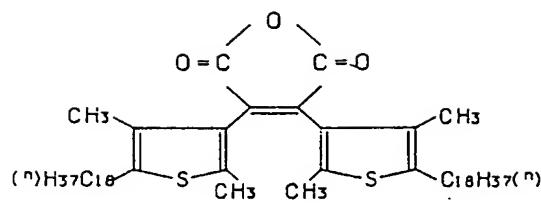
で示されるものが挙げられ、上記一般式 [IV]、[V]における環Bの炭化水素環又は複素環の具体例としては、下記のものが例示される。

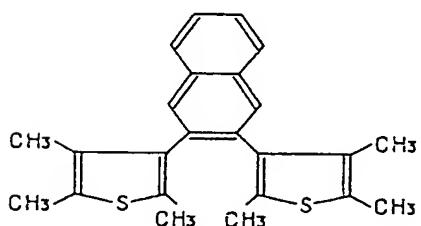
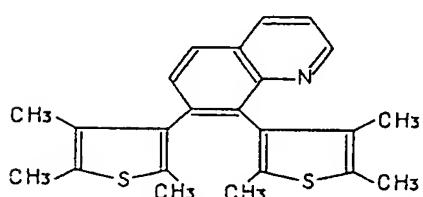
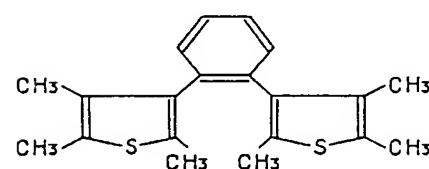
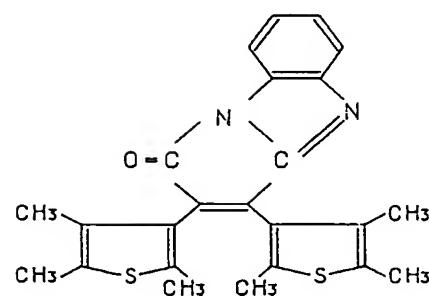
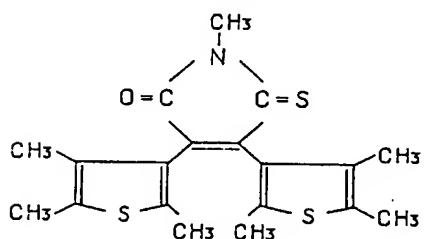
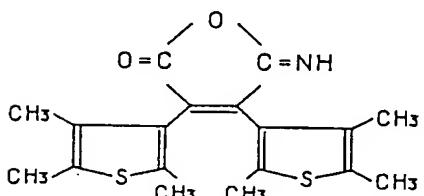
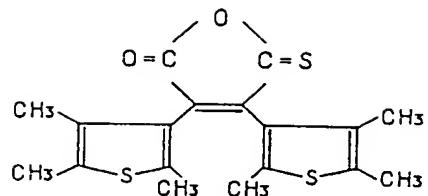


本発明に係るニチレン誘導体の具体例としては、下記のものが挙げられる。

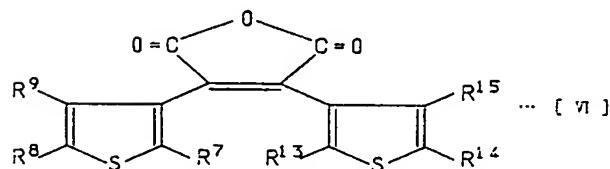








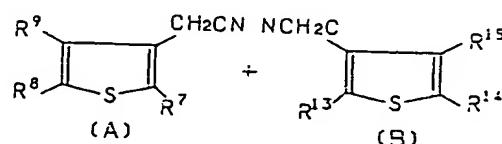
特に、本発明においては、ニチレン誘導体は、
一般式 [VI]

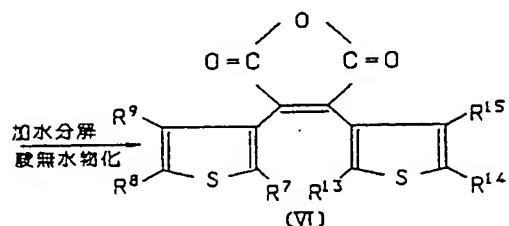
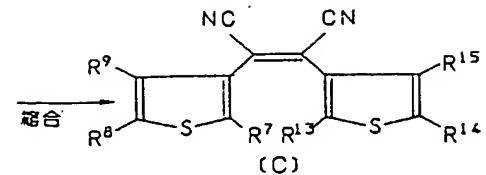


(式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は
アルキル基を表わす。)

であることが好ましい。

本発明に係るエチレン誘導体、例えば上記
[VI] 式で表わされるジチニルマレイン酸無水
物誘導体は次式に従い容易に製造するこ
とができる。



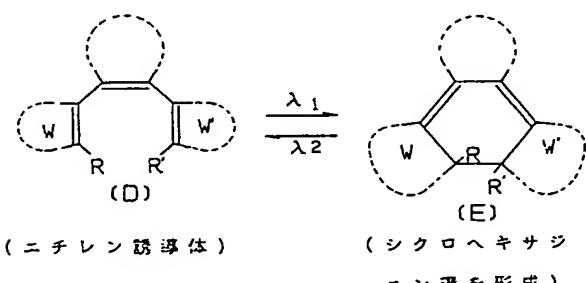


即ち、まず、上記 [A]、[B] のシアノメチルチオフェン誘導体を水-有機溶媒中、相間移動触媒の存在下、アルカリ性中で縮合させることにより [C] のジチエルジシアノエテン誘導体を製造する。

なお、この場合、縮合反応に使用される有機溶媒としてはシクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエタン等のようなハロゲン

点の温度で加熱することにより行なうことができる。反応後は酸で中和して生成物を固体として取り出し、必要に応じてカラムクロマトグラフィー、再結晶、溶媒洗浄等により精製する。

本発明に係るエチレン誘導体は、光照射すると、下記式に示すように、複素環Wと複素環W'が環化して、シクロヘキサジエン環を形成し、[D]から[E]へ構造変化を起こして色変化を起こす。また、この着色状態は光反応により可逆的に元に戻すことができる。



具体的には、前記 [VI] 式で示されるジチエニルマレイン酸無水物類導体であれば、例えば、

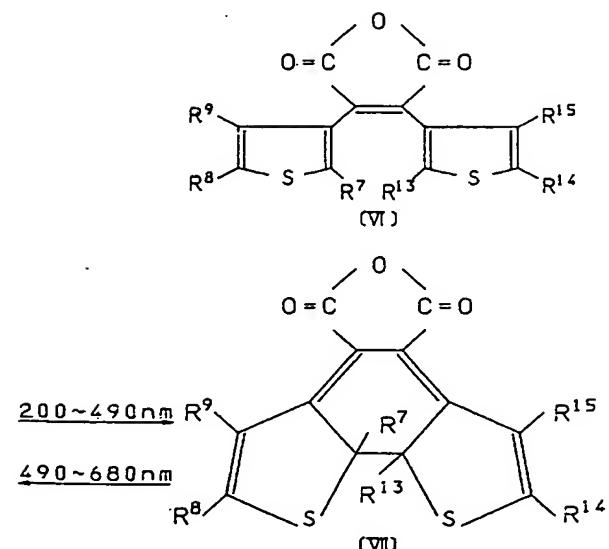
系浴媒が好ましい。相間移動触媒としてはテトラブチルアンモニウムプロマイド、テトラブチルアンモニウムアイオダイド、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等が挙げられる。使用されるアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

縮合反応温度は室温から100℃までが好ましく、特に40～50℃が好ましい。

次いで、得られた [C] のジチエニルジシアノエテン誘導体を加水分解、酸無水物化することにより [V] の無水マレイン酸誘導体を製造する。

この場合、加水分解、酸無水物化反応は、水又はメタノール、エタノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、N-メチルビロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の極性溶媒中、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ剤の存在下、室温ないし使用する溶媒の沸

200 ~ 490 nm の光を照射すると、下記式に示すような構造変化を起こして [IV] 式で示す構造となり、黄色から紫色に変化する。また、この紫色の着色状態は、例えば、490 ~ 680 nm の光を照射すると、下記式のように可逆的に元に戻すことができる。



このような本発明に係るエチレン誘導体は、上記に示す開環状態〔D〕及び着色状態〔E〕のいずれもが熱的に安定であり、高温で長時間加熱してもサーモクロミック反応（熱着色反応）を示さず、また、着色状態も安定であり、退色反応を示さず、両状態は良好に保持される。更に、環により固定されているために、cis-transの異性化反応も防止され、発色-消色の繰り返し耐久性も良好である。このため、このようなエチレン誘導体を含有する記録層は、可逆的な光情報記録体として極めて優れた特性を發揮することができる。

このようなエチレン誘導体を含有する記録層を有する本発明の光記録材料は、公知の方法に準じて容易に得ることができる。

例えば、

- ④ エチレン誘導体を、必要に応じて、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、酢酸セルロース、エポキシ樹脂、フェノールロース、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、ポリサルホン樹脂等が挙げられる。

このような基板状に形成する記録層の膜厚は、 $100\text{ \AA} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $100\text{ \AA} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

また、成膜法としては真空蒸着法、スパッタリング法、ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法など一般に行なわれている薄膜形成法を採用することができる。

成膜にあたり、バインダーを用いる場合、本発明に係るエチレン誘導体の量が重量比で5%以上となるようにするのが望ましい。

なお、スピナー法による成膜の場合、回転数は $500 \sim 5000\text{ rpm}$ が好ましく、スピントリートの後、場合によっては、加熱あるいは溶媒蒸気にある等の処理を行なってよい。

ドクターブレード法、キャスト法、スピナー法、浸漬法、特にスピナー法等の塗布方法により記録層を形成する場合の塗布溶媒としては、プロ

ル樹脂等のバインダーと共に、四塩化炭素、ベンゼン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、テトラクロロエタン等の溶媒に分散又は溶解させて、適当な基板上に塗布するか、あるいは、公知の蒸着法又は他の化合物との共蒸着法により、適当な基板上に蒸着するなどにより、基板状に記録層を成膜する。

⑤ 本発明のエチレン誘導体を上述の様な溶媒に溶解し、ガラスセル等に封入する。

等の方法により、記録層を形成することにより、本発明の光記録材料を製造することができる。

なお、④の方法において、使用される基板としては、使用する光に対して透明又は不透明のいずれでもよい。基板材料の材質としては、ガラス、プラスチック、紙、板状又は箔状の金属等の一般的の記録材料の支持体が挙げられ、これらのうちプラスチックが種々の点から好適である。プラスチックとしては、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、ニトロセ

モホルム、ジブロモエタン、エチルセロルブ、キシレン、クロロベンゼン、シクロヘキサン等の沸点 $120 \sim 160^\circ\text{C}$ のものが好適に使用される。

本発明において、記録層にはその安定性や耐光性向上のために、一重項酸素クエンチャーハとして遷移金属キレート化合物（例えば、アセチルアセトナートキレート、ビスフェニルジチオール、サリチルアルデヒドオキシム、ビスジチオーカルケトン等）又は3級アミン化合物を含有していてもよい。

本発明の光学記録材料の記録層は、基板の両面に設けてもよいし、片面だけに設けてもよい。

上記の様にして得られる本発明の光学記録材料への記録は、基板の両面又は片面に設けた記録層あるいはセル中の記録層に $1 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度に集束した光をあてることにより行なう。しかし、光照射された部分は、光エネルギーの吸収により色変化が起こる。記録された情報の再生は光による色変化が起きている部分と起きていない部分の

反射率あるいは吸光度の差を読みとることにより行なうことができる。

なお、本発明の光学記録材料について使用される光源としては、水銀ランプ、キセノンランプのほかレーザー光 (N_2 、He- Ca 、Ar、He-Ne、ルピー、半導体、色素レーザー) 等が挙げられる。これらのうち、レーザー光を用いるのが最も好ましい。

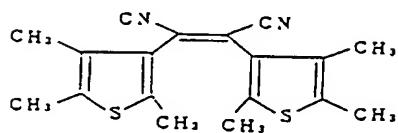
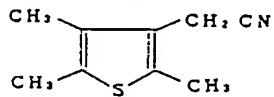
[実施例]

次に、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

(1) ジチエニルマレイン酸無水物誘導体の製造

50% 水酸化ナトリウム水溶液 20 ml 及びトリニチルベンジルアンモニウムクロリド 0.25 g (0.001 モル) を 40°C で搅拌した。次に、この液に、下記構造式



物性値

(i) p. m. r (CDCl ₃) δ = 2.13 s 3H	
	2.30 s 3H
	2.47 s 3H
(ii) MS (m/e)	326 (M ⁺)
	311 (M ⁺ - CH ₃)
(iii) IR (流動バラフィン)	2220 cm ⁻¹
	1440 cm ⁻¹
	1375 cm ⁻¹

別に、水 5 ml と水酸化カリウム 2.4 g (0.04 モル) とを搅拌して水酸化カリウムを溶解し、これにニチレングリコールモノエチルエーテル 5 ml 及び上記で得られた 1,2-ジ(2,3,5-トリメチルチニニル)-1,2-ジシアノエテン 2 g (0.006 モル) を加え、搅拌・環流下 30 時間反応させた。反応終了後、

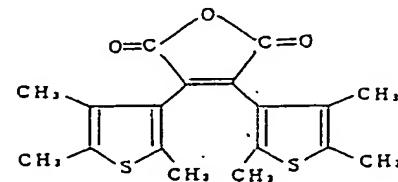
特開昭63-24245 (12) で表される 4-シアノメチル-2,3,5-トリメチルチオフェン 1.5, 3 g (0.09 モル) 及び四塩化炭素 1.5, 3 g (0.1 モル) の混合溶液を 30 分間で滴下し、45°C で 1 時間 30 分搅拌しながら反応させた。反応混合物を水 300 ml に注ぎ、よく搅拌した後、エーテル 100 ml で 3 回抽出し、引続きクロロホルム 100 ml で 2 回抽出した。有機層を合せ、無水硫酸マグネシウムで脱水し、溶媒を留去して、淡赤色のオイル状生成物を得た。

このものをシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離、精製し、エーテル-ヘキサンにて結晶化して、黄色粉末 6.9 g (収率 47%) を得た。本品の融点は 162 ~ 164°C であった。

このものは下記物性値の測定結果から、下記構造式で示される 1,2-ジ(2,3,5-トリメチルチエニル)-1,2-ジシアノニテンであることが同定された。

室温まで冷却し、50 ml の水の中へ注いだ。次いで、固形物を通過除去し、滤液を希塩酸で中性から弱酸性にした。これにより析出した黄色固体をエーテル 100 ml で 3 回抽出し、無水硫酸ナトリウムで脱水した。エーテルを留去し、得られたオイル状生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ベンゼン : ヘキサン = 1 : 1) で精製し、エーテル-石油エーテルにて結晶化し、融点 161.2 ~ 161.5°C の黄色粉末 0.41 g (収率 20%) を得た。

このものは、(2) の物性値の測定結果から、下記構造式で示される。



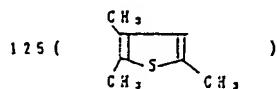
(2) 物性値

(i) 赤外スペクトル (流動バラフィン)	1760 cm ⁻¹ , 1325 cm ⁻¹
-----------------------	---

(ii) 元素分析値(%)

	C	H	N	S
理論値	62.40	5.24	0	18.51
実測値	62.68	5.18	0	18.48

(iii) マススペクトル

346(M+), 331(M+-CH₃)301(M+-CO₂-H),273(M+-3CH₃-CO₂)259(M+-CH₃-C₂O₃),(iv) P.M.R.(CCl₄) $\delta = 2.56, 2.54, 2.34, 2.21, 2.14,$ 2.01(Ar-CH₃)

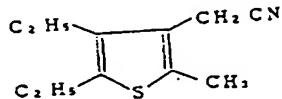
(3) 光学記録法

上記(1)で合成した化合物をベンゼンに 10^{-4} モル/2となるように溶解して得た黄色に全く着色状態の吸収の減少は認められなかつた。

次に、紫色着色状態の前記ガラスセルに He-Ne レーザー(633 nm) 10 mW を 10 分間照射したところ、ただちに消色し、元の黄色の状態に変化した。この変化は 100 回以上可逆的に繰り返すことができた。

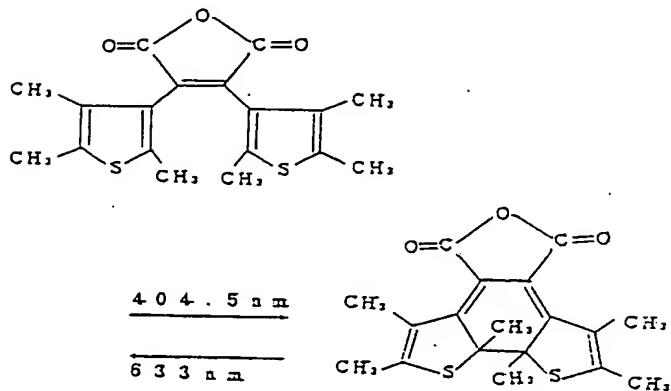
実施例 2

実施例 1において、4-シアノメチル-2,3,5-トリメチルチオフェンの代りに、下記構造式

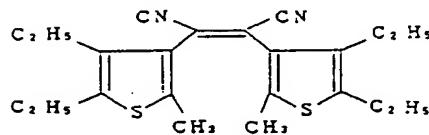


で表される化合物 19.2 g を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして下記構造式の 1,2-ジ(2,3-ジニチル-5-メチルチエニル)-1,2-ジシアノニテンを得た。

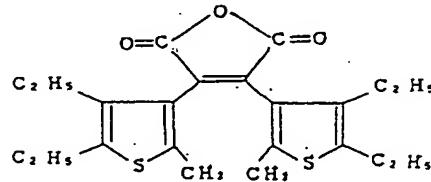
溶液を、1 cm × 1 cm × 4 cm のガラスセルに封入し、これに 404.5 nm の単色光を 2 分間照射したところ、紫色に着色し、その吸収スペクトルは第 1 図に実線で示すものから、点線で示すものに変化した。即ち、404.5 nm の光照射により、下記式の一の変化が起こり、紫色に着色した。



この着色状態は熱的に非常に安定であり、80℃で 12 時間以上加熱しても、第 2 図に示すよう



上記化合物 2.3 g を用い、実施例 1 と同様にして下記構造式の 1,2-ジ(2,3-ジニチル-5-メチルチエニル)マレイン酸無水物を得た。



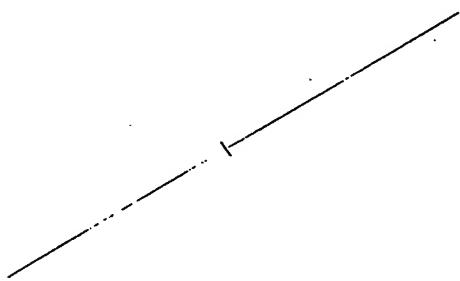
実施例 1 と同様にして、得られた化合物のベンゼン溶液をガラスセルに封入し、このガラスセルに 404.5 nm の単色光を 2 分間照射したところ、黄色から紫色に着色した。この着色状態は熱的に非常に安定であった。次に、水銀ランプとフィルターを組み合せ 578.0 nm の単色光を 5 分間照射したところ、ただちに消色した。この

変化は可逆的に繰り返し行うことができた。

実施例 3

実施例 1 に準じた方法により、前記一般式 [VI] における $R^7 \sim R^9$, $R^{12} \sim R^{15}$ が第 1 表に示す置換基であるような化合物を合成し、得られた化合物のベンゼン溶液に、実施例 1 と同様にして紫外線照射試験を行ったところ、各々第 1 表に示す色調に発色した。

また、それぞれの着色状態は、熱的に非常に安定であった。次に、この着色状態のものに可視光を照射すると元の黄色の状態に消色できた。この変化は可逆的に繰り返し行うことができた。



この記録層に 404.5 nm の単色光を 3 分間照射し、全面を着色状態にした。得られた着色状態の透過率を第 3 図 (A) に示す。この着色状態は熱的に非常に安定であり、80℃において 12 時間以上退色は認められなかった。次に He-Ne レーザー (633 nm) 10 mW により書き込みを試みたところ、10 秒間の照射で着色は直ちに退色した。He-Ne レーザー照射後の透過率を第 3 図 (B) に示す。第 3 図より明らかなるように、633 nm における透過率が 60% から 85% に増加している。

なお、この着色、退色のサイクルは 50 回以上繰り返しが可能であった。

[発明の効果]

以上詳述した通り、本発明の光記録材料は、その記録層に良好なフォトクロミズムを示す化合物を含有するものであって、本発明の光記録材料は、熱的に安定であり、サーモクロミズムを示さず、光照射により色変化がおき、この色変化の状態は熱的に極めて安定であるが、別の波長の光を

第 1 表

No	R^3	R^6	R^7	R^{12}	R^{14}	R^{15}	光照射前後の色調 (ベンゼン溶液中)	
							前 (入射)	後 (入射)
1	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5	黄色 335 nm	紫色 (380 nm 555 nm)
2	C_3H_7 (n)	C_3H_7 (n)	CH_3	CH_3	C_3H_7 (n)	C_3H_7 (n)	"	"
3	C_4H_9 (n)	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	C_4H_9 (n)	"	"
4	CH_3	CH_3	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	CH_3	"	"
5	CH_3	CH_3	C_4H_9 (n)	C_4H_9 (n)	CH_3	CH_3	"	"
6	CH_3	$C_{18}H_{37}$ (n)	CH_3	CH_3	$C_{18}H_{37}$ (n)	CH_3	"	"
7	CH_3	CH_3	C_2H_5	CH_3	CH_3	CH_3	"	"

実施例 4

実施例 1 の (1) で合成した化合物 200 mg とポリスチレン (分子量 16 万) 20 g とをトルエン 400 ml に溶解し、その溶液をガラス基板上に塗布、乾燥して記録層を作成した。

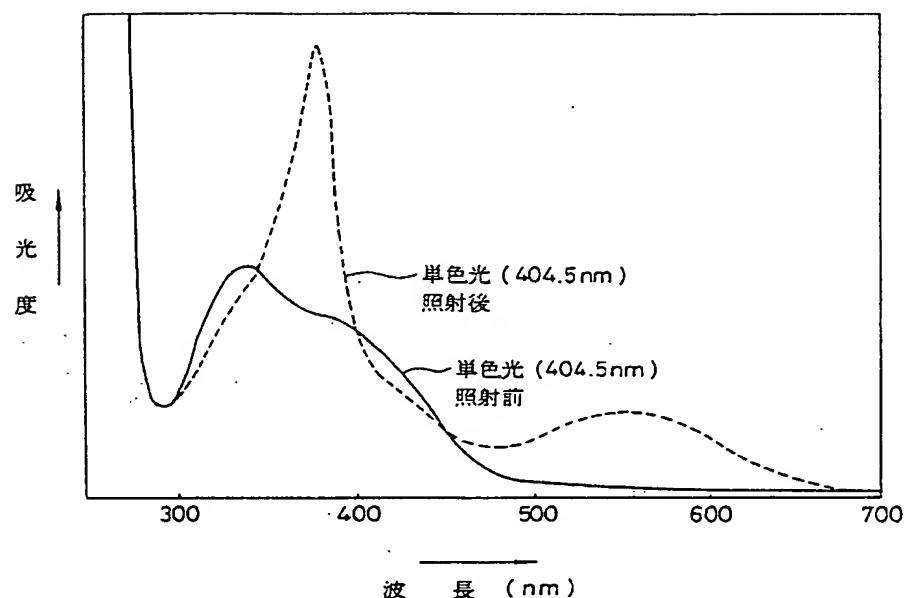
照射すると元の状態にもどる。しかし、この変化を可逆的に繰り返すことができる。

このようにフォトンモードで記録可能な可逆的記録材料である本発明の光記録材料は、半導体レーザー感受性、非破壊読み出し、記録の熱安定性、早い応答速度、繰り返し耐久性等の要件をいずれも十分に満足するものであって、著しく優れた特性を有するものである。

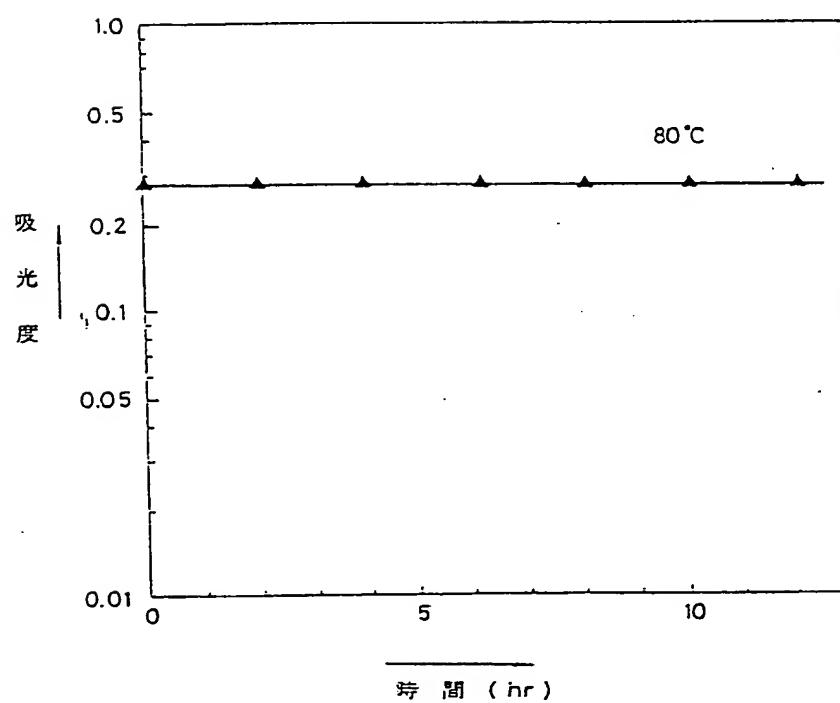
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、実施例 1 で作成した光記録材料における本発明の化合物の吸収スペクトルの光変化を示す図であって、横軸は波長 (nm) を示し、縦軸は吸光度を示す。第 2 図は、実施例 1 で作成した光記録材料における本発明化合物の着色状態の熱安定性を示す図であって、横軸は時間 (hr) を示し、縦軸は吸光度を示す。第 3 図は実施例 4 で作成した光記録材料における本発明化合物の波長に対する透過率の変化を示す図であって、横軸は波長 (nm) を示し、縦軸は透過率 (%) を示す。

第 1 図



第 2 図



第3図

